QL
1
D67Z
NH

DORIANA

Supplemento agli

ALI DEL MUSEO CIVICO DI STORIA NATURALE "G. DORIA„

GENOVA

Vol. IV - N. 195 25 - IX - 1970

RES LIGUSTICAE

CLXIV

Giovanni Isetti - Anna Maria Penco

Istituto di Mineralogia dell'Università di Genova

SU UN EPIDOTO DEL RIO GERLA NEL « GRUPPO DI VOLTRI » (*)

I minerali del « Gruppo di Voltri » sono da diversi anni oggetto di esame in quanto il loro studio costituisce uno dei programmi di ricerca di questo Istituto di Mineralogia (Isetti e Penco, 1961), (Penco, 1959, 1963, 1964), (Bezzi, Della Giusta e Piccardo, 1968).

Questa nota vuole essere un ulteriore contributo a tale programma di ricerche tanto più che, avendo a disposizione cristalli perfettamente limpidi e ben cristallizzati, si sono potute applicare, anche su questo minerale, le tecniche di assorbimento infrarosso in luce polarizzata su lamine orientate, per il contributo che possono recare alla conoscenza della posizione dell'idrogeno nei minerali ossidrilati (Isetti e Penco, 1967, 1968a, 1968b, 1969).

I campioni di epidoto in studio provengono da litoclasi di lembi di « granatiti » affioranti in una serpentinite scistosa nei pressi di Acquabianca in località Rio Gerla nel « Gruppo di Voltri » (Tav. Campo Ligure, Foglio 82 (Genova) dell'I.G.M.). Tale località si raggiunge seguendo la strada che da Rossiglione porta a Sassello.

Il termine di « granatite » è stato usato per fare riferimento alla terminologia, seguita per lunghi anni ed anche abbastanza recentemente, da molti studiosi italiani quando intendevano indicare rocce costituite essenzialmente da granato e, subordinatamente, da epidoto, vesuvianite, diopside, titanite e cloriti.

(*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.



In un recente lavoro, Dal Piaz (1967), dopo aver segnalato i molti affioramenti di « granatiti » nelle serpentine delle Alpi occidentali italiane, passa a farne un approfondito esame genetico e conclude affermando che le « granatiti » del « Gruppo di Voltri » manifestano una stretta analogia con le rodingiti ed in particolare con quelle di derivazione gabbrica. Il termine di rodingite sostituisce perciò quello di « granatite » quando si vogliano indicare rocce di diversa natura, con giacitura lenticolare o filoniana, delimitate da un orlo cloritico e associate a rocce ultrafemiche serpentinizzate. Inoltre, fra i loro costituenti devono essere abbondantemente rappresentati i silicati di calcio, solitamente ossidrilati, quali quelli già citati per le « granatiti ».

I lembi di « granatiti » del Rio Gerla presentano, sia per la loro giacitura che per i minerali che li costituiscono, le caratteristiche delle rodingiti. Essi si presentano in corpi lenticolari, avvolti in uno strato di cloriti con spessore variabile da punto a punto. Hanno grana piuttosto minuta, aspetto massiccio e sono generalmente di colore verdastro. In alcuni punti il colore diventa decisamente rossastro per il prevalere del granato sugli altri costituenti, tra cui la clorite che, cristallizzata in belle laminette pseudoesagonali di colore verde chiaro, è chiaramente distinguibile nella massa che costituisce la roccia. Una particolarità che caratterizza queste rodingiti è l'assenza di vesuvianite, minerale che per contro è presente, a volte anche in sensibili quantità, in altre rodingiti del « Gruppo di Voltri ».

I minerali che più solitamente si possono trovare in belle cristallizzazioni nei litoclasi delle rodingiti del Rio Gerla sono: granato, epidoto, titanite e calcite. Tali minerali non si presentano associati in uno stesso litoclase ma, per quanto ci è stato possibile osservare sul terreno, i granati, in minute cristallizzazioni rossastre quasi trasparenti, riempiono da soli alcuni litoclasi. In altri litoclasi invece le pareti sono tappezzate prevalentemente da epidoto associato a titanite e calcite. Tali minerali si trovano impiantati verticalmente o adagiati nella direzione dell'allungamento, in particolare per quanto concerne l'epidoto, sulle pareti dei litoclasi. La calcite e la titanite hanno colore bianco lattiginoso, con abito romboedrico la prima e con il suo tipico abito cuneiforme la seconda.

Esame morfologico. - I cristalli di epidoto di Rio Gerla sono allungati secondo l'asse *y* ed hanno dimensioni che vanno, per quanto concerne l'allungamento, da un millimetro ad uno o due centimetri.

Si presentano limpidi, di colore verde chiaro e assai spesso sono geminati secondo (100).

Le misure goniometriche sono state eseguite al goniometro a due cerchi. I valori delle coordinate polari φ_2 e ϱ_2, misurate avendo scelto come piano di proiezione il piano normale ad y, vengono riportate in Tab. 1.

Tabella 1

Sist. monoclino, cl. prismatica - 2/m

$a : b : c = 1{,}5841 : 1 : 1{,}8046$ $\beta = 115^\circ 15'$ $p_0 : q_0 : r_0 = 1{,}1392 : 1{,}6322 : 1$
$r_2 : p_2 : q_2 = 0{,}6127 : 0{,}6980 : 1$ $\mu = 64^\circ 45'$ $p'_0 = 1{,}2595$ $q'_0 = 1{,}8046$
$x'_0 = 0{,}4716$

	φ	ϱ	φ_2	$\varrho_2 = B$	C	A
001	90°00′	25°15′	64°45′	90°00′	.....	64°45′
010	0°00′	90°00′	.....	0°00′	90°00′	90°00′
100	90°00′	90°00′	0°00′	90°00′	64°45′	.....
110	35°22′	90°00′	0°00′	35°22′	75°42′½	54°38′
011	14°39′	61°48′	64°45′	31°34′	58°26′	77°07′½
012	27°36′	45°31′	64°45′	50°56′	39°04′	70°52′
101	90°00′	60°03′	29°57′	90°00′	34°48′	29°57′
$\bar{1}02$	−90°00′	8°02′	98°02′	90°00′	33°17′	98°02′
$\bar{1}01$	−90°00′	38°20′	128°20′	90°00′	63°35′	128°20′
$\bar{2}01$	−90°00′	64°04′	154°04′	90°00′	89°19′	154°04′
111	43°48′½	68°12′	29°57′	48°12′	52°15′	50°00′
$\bar{1}22$	− 5°00′½	61°06′	98°02′	29°00′	66°05′½	94°23′
$\bar{1}11$	−23°35′	63°04′½	128°20′	34°58′	75°13′½	110°54′
$\bar{1}21$	−12°19′	74°51′	128°20′	19°32′	81°27′	101°53′
$\bar{1}31$	− 8°17′	79°38′½	128°20′	13°44′	83°56′	98°08′½
$\bar{1}41$	− 6°14′	82°09′½	128°20′	9°42′	85°42′	96°10
$\bar{1}51$	− 4°59′½	83°42′	128°20′	8°06′	86°24′	94°57′½
$\bar{2}21$	−29°34′	76°27	154°04′	32°00′	89°38′	118°40′

Tra le forme presenti la più sviluppata è la {100} che può avere anche dimensioni doppie delle {001} e {$\bar{1}$01} aventi, in genere, uguale sviluppo. Le restanti forme pinacoidali elencate in Tab. 1 sono tutte di dimensioni ridotte ed in particolare la {010}; tra esse quelle sempre presenti sono: {100} {101} {001} {$\bar{1}$01} {010} mentre le altre si presentano alternativamente. Tutte le forme pinacoidali sono notevolmente striate tranne la {100} e la {101}, mentre le forme prismatiche non presentano mai striature. Tra queste ultime le più sviluppate, con dimensioni pressochè uguali, e sempre presenti sono: {110}, {011}, {$\bar{1}$11}.

La zona [101] è particolarmente ricca di forme, anche se rappresentata da facce di ridotte dimensioni ad eccezione delle {$\bar{1}$01} e {$\bar{1}$11}. Tra queste la combinazione più comune è la seguente: {$\bar{1}$01}, {$\bar{1}$11}, {$\bar{1}$21}, {$\bar{1}$51}.

Esame ottico e roentgenografico. - L'orientazione dell'indicatrice ottica dell'epidoto in esame è la seguente: $\beta \equiv \gamma$, α e γ sono dispersi nel piano (010) che è quindi piano degli assi ottici. Si è determinato un valore dell'angolo di estinzione $z : \alpha = -3^o$ ed un valore dell'angolo degli assi ottici misurato al tavolino universale a cinque assi di $2\,V_\alpha = 77^o$.

La determinazione degli indici di rifrazione è stata fatta con il metodo della deviazione minima su prismi artificiali opportunamente tagliati. Si è preferito utilizzare prismi artificiali dato che i cristalli hanno facce molto striate e non danno la possibilità di eseguire buone misure. Tali prismi sono stati tagliati in modo da poter sempre conoscere l'angolo che il loro piano bisettore formava con le sezioni principali dell'indicatrice e poter risalire così, mediante calcoli, ai valori degli indici principali.

Dai valori misurati, utilizzando la luce gialla del sodio,

$\alpha' = 1{,}7295$		$\alpha = 1{,}729$
$\beta = 1{,}7480$	si ottiene	$\beta = 1{,}748$
$\gamma' = 1{,}7571$		$\gamma = 1{,}760$

da cui si è calcolato l'angolo degli assi ottici

$$2\,V_\alpha = 76^o10'$$

in accordo con quello misurato.

Lo schema del pleocroismo è il seguente:

α = incoloro
β = incoloro
γ = giallo pallido

I valori degli indici di rifrazione corrispondono abbastanza bene a quelli riportati in letteratura (WINCHELL, 1964) per termini pistacitici e precisamente per quelli contenenti circa il 25% di $Ca_2Fe_3Si_3O_{12}OH$.

Si è cercata conferma della composizione desunta mediante l'esame ottico con indagini roentgenografiche, essendo noto (SEKI, 1959) che il volume della cella elementare aumenta all'aumentare del contenuto in ferro nella serie clinozoisite-pistacite.

Per la determinazione dei lati della cella si è usata la funzione di estrapolazione $\frac{1}{2}\left(\frac{cos^2\,\theta}{sen\,\theta} + \frac{cos^2\,\theta}{\theta}\right)$ per riflessioni (h00), (0k0) e (00l) con $2\,\theta > 80^o$. Il β è stato misurato direttamente sul cerchio φ avendo montato il cristallo secondo l'asse y.

I valori ottenuti sono:

$$a_0 = 8{,}894 \pm 0{,}004\ \text{Å}$$
$$b_0 = 5{,}610 \pm 0{,}005\ \text{Å} \qquad \beta = 115^o25' \pm 2'$$
$$c_0 = 10{,}156 \pm 0{,}004\ \text{Å}$$

da cui si deduce un volume della cella di 457,69 Å^3 in accordo con i valori dati per termini pistacitici.

ESAME CHIMICO. - L'analisi chimica dell'epidoto è stata condotta impiegando metodi scelti opportunamente per i vari elementi. Sono stati utilizzati sia metodi gravimetrici che spettrofotometrici, volumetrici e complessometrici.

La determinazione della silice è stata fatta gravimetricamente previa disaggregazione con carbonato sodico e anidride borica.

Su soluzioni ottenute da disaggregazioni eseguite nella maniera predetta si sono fatte le determinazioni dei restanti elementi.

Ferro, titanio e manganese sono stati determinati spettrofotometricamente. Il ferro come complesso giallo aranciato ottenuto per reazione con acido solfosalicilico in ambiente basico; il titanio mediante aggiunta di acqua ossigenata ed il manganese per ossidazione con persolfato di ammonio.

Metodi complessometrici sono stati usati per la determinazione di alluminio, calcio e magnesio. L'alluminio è stato determinato per differenza dalla somma dei tre ossidi di ferro, titanio ed alluminio. Si è operato nel modo seguente: mediante aggiunta di EDTA si sono complessati i tre ossidi predetti e l'eccesso di EDTA è stato titolato con una soluzione 0,05 M di cloruro di zinco. Essendo note le quantità di ferro e titanio, determinate precedentemente, si è risaliti a quella dell'alluminio.

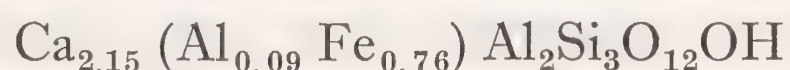
Il calcio ed il magnesio sono stati anch'essi complessati con EDTA e titolati in presenza di opportuni indicatori. Il calcio si è determinato con metodo diretto ed il magnesio invece per differenza. Le titolazioni si sono eseguite dopo eliminazione elettrolitica del ferro (il quale, se presente in forti quantità, falsa i viraggi), con aggiunta di calceina per la determinazione del calcio e di nero eriocromo T per la determinazione della somma di calcio e magnesio.

Il ferro bivalente è stato determinato volumetricamente. L'attacco si è eseguito con soluzione 1:4 di acido solforico ed acido fosforico in presenza di solfato cerico per una durata di circa 20 ore e ad una temperatura di 180-190°C. Dopo l'attacco si è titolato il solfato cerico restante, cioè quella parte non ridotta dal ferro bivalente. La titolazione è stata eseguita con solfato ferroso N/10 in presenza di ferroina.

La determinazione dell'acqua si è ottenuta per calcinazione della sostanza a 1000°C.

I risultati della analisi chimica e le percentuali dei quozienti atomici dei vari elementi vengono riportati in Tab. 2. I calcoli dei quozienti atomici sono stati fatti sulla base di tredici atomi di ossigeno, come dalla formula proposta per gli epidoti da vari autori in seguito a ricerche strutturistiche (BELOV e RUMANOVA, 1954), (ITO, MORIMOTO e SADANAGA, 1954), (DOLLASE, 1968). Nella stessa tabella vengono pure riportati, a scopo riassuntivo, i dati ottici e roentgenografici.

La formula cristallochimica dell'epidoto in studio risulta la seguente:



$$Ca_{2,15}\,(Al_{0,09}\,Fe_{0,76})\,Al_2Si_3O_{12}OH$$

da cui si può concludere, in accordo con quanto dedotto dai dati ottici, che l'epidoto in studio appartiene ai termini pistacitici con circa il 26% di $Ca_2Fe_3Si_3O_{12}OH$.

L'appartenenza ai termini pistacitici dell'epidoto del Rio Gerla viene ulteriormente confermato dal valore del rapporto $\frac{Fe'''}{Fe''' + Al} = 0,26$ e dal valore dell'indice di compattezza (volume ionico x 10/volume cella elementare) uguale a 5,99 (Seki, 1959).

È stata infine determinata la densità del minerale con il metodo della bilancia di Westphal per immersione in liquido di Clerici. Si è ottenuto un valore di 3,44, in accordo con il valore della densità teorica di 3,46 calcolata in base ai dati chimici e roentgenografici. Tale valore corrisponde a quelli delle densità di termini pistacitici di analoga composizione (Winchell, 1964).

Tabella 2

SiO_2	37,86	Si	3,00		3,00
TiO_2	0,44	Al	2,09	2,00 0,09	
Al_2O_3	22,36	Ti	0,03		0,85 (Al 0,09 + Ti + Fe''')
Fe_2O_3	12,25	Fe'''	0,73		
FeO	1,15	Fe''	0,07		2,15 (Fe'' + Ca + Mg + Mn)
CaO	22,75	Ca	1,94		
MgO	1,18	Mg	0,14		
MnO	0,06	Mn	—		
H_2O^+	2,01	H	1,06		1,06
H_2O^-	—	O	13,00		13,00
	100,06				

$\alpha = 1,729$	$a_0 = 8,894$
$\beta = 1,748$	$b_0 = 5,610$
$\gamma = 1,760$	$c_0 = 10,150$
$2V = 77°$	$\beta = 115°$
$z:\alpha = -3°$	p. sp. = 3,44

Esame infrarosso. - Dopo lo studio cristallografico, chimico ed ottico, abbiamo preso in considerazione il pleocroismo infrarosso dell'epidoto nella zona « ossidrilica » dello spettro, al fine di ottenere informazioni sull'orientazione dei gruppi OH.

Un analogo studio (Hanish e Zemann, 1966) fatto su di un epidoto di Untersultzbach-Tal (Salisburgo), aveva indicato che i dipoli OH giacevano nel piano (010) e che erano orientati parallelamente a z; d'altra parte, un recente ed accurato affinamento dell'epidoto (Dollase, 1968), pur confermando la giacitura degli ossidrili nel piano (010),

aveva indicato che la direzione dei dipoli OH si discostava di circa 13° dall'asse *z*.

Si è quindi ritenuto opportuno ripetere, con appropriate modifiche, le determinazioni infrarosse di HANISH e ZEMANN al fine di controllare, per via spettrofotometrica, la determinazione roentgenografica di DOLLASE relativa all'orientazione, nel piano (010), dei gruppi OH; vogliamo fare presente che l'affinamento di DOLLASE, per quanto molto spinto ($R = 0{,}03$), aveva suggerito una posizione per l'idrogeno che l'autore stesso considerava non sufficientemente accurata.

Per il nostro studio infrarosso, sono state dapprima preparate lamine del tipo (100) e (010) ricavate da cristalli singoli i quali, come già detto precedentemente, si presentavano eccezionalmente limpidi, particolarmente adatti quindi per questo tipo di studio. Lo spessore delle lamine era di circa 50-60μ. L'apparecchiatura e le tecniche adoperate erano identiche a quelle usate in una serie di nostre precedenti note riguardanti il pleocroismo infrarosso di minerali ossidrilati (ISETTI e PENCO, 1967, 1968a, 1968b, 1969). Gli spettri di assorbimento in luce polarizzata sono riportati nelle figure 1 e 2. Le due lamine, come si vede, sono estremamente pleocroiche: per la lamina (010) si ha assorbimento massimo quando il vettore elettrico incidente è parallelo ad α, ed assorbimento debolissimo quando il vettore elettrico è parallelo a γ; per la lamina (100) si ha il massimo assorbimento quando il vettore elettrico è parallelo ad α', mentre l'assorbimento è quasi nullo quando il vettore elettrico è parallelo a β. Già da questo comportamento pleocroico, nella zona dello spettro in cui è attivo il modo di valenza del gruppo ossidrilico, è evidente che i gruppi OH giacciono sul piano (010). Per determinare il valore dell'eventuale inclinazione del gruppo OH sull'asse *z* occorre però valutare, sulla (010), il rapporto tra gli assorbimenti in direzione di α ed in direzione di γ; questa valutazione non è però possibile in quanto l'assorbimento in direzione di α è così intenso da non poter essere valutato dai nostri spettri. Abbiamo quindi preparato una terza lamina, del tipo (h0l), tagliata normalmente a *z*. I relativi spettri sono riportati nella figura 3: si vede chiaramente che non si ha alcun assorbimento nella zona spettrale che ci interessa. Questi spettri sono perfettamente consistenti con la presenza, nell'epidoto, di dipoli OH orientati normalmente alla lamina (h0l) e quindi orientati parallelamente a *z*.

I nostri dati sarebbero quindi in accordo con i risultati di HANISH e ZEMANN e con quelli di DOLLASE, per quanto riguarda la giacitura

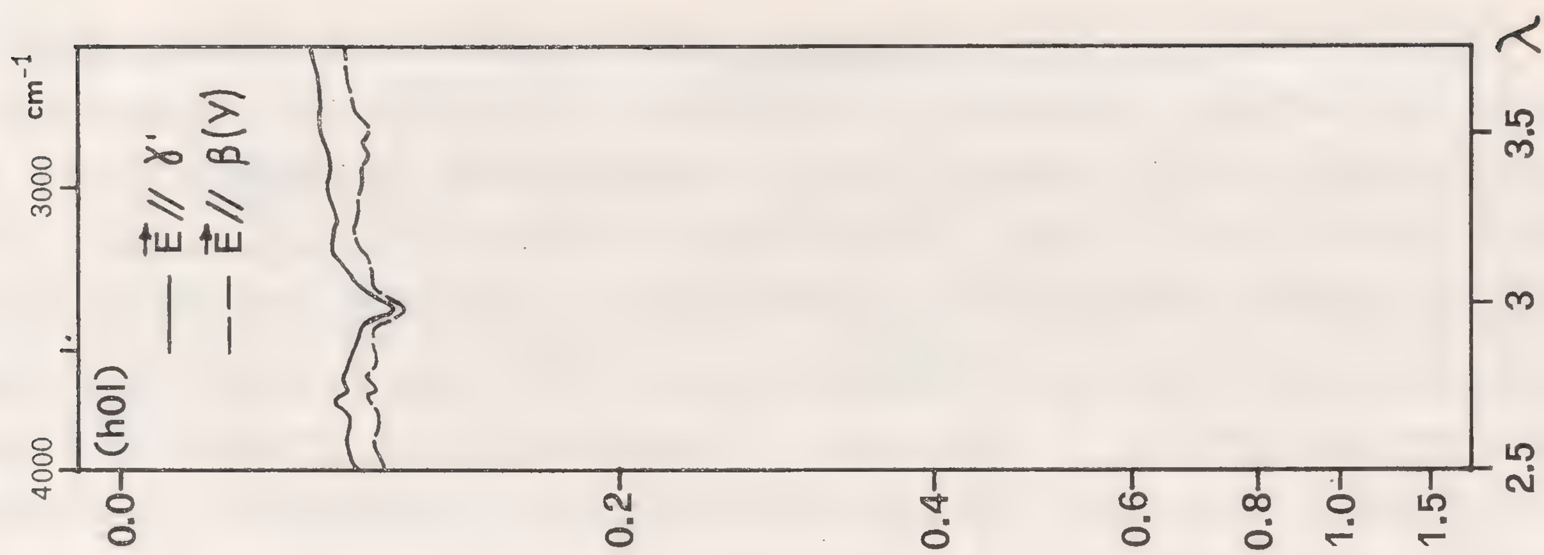


Fig. 3

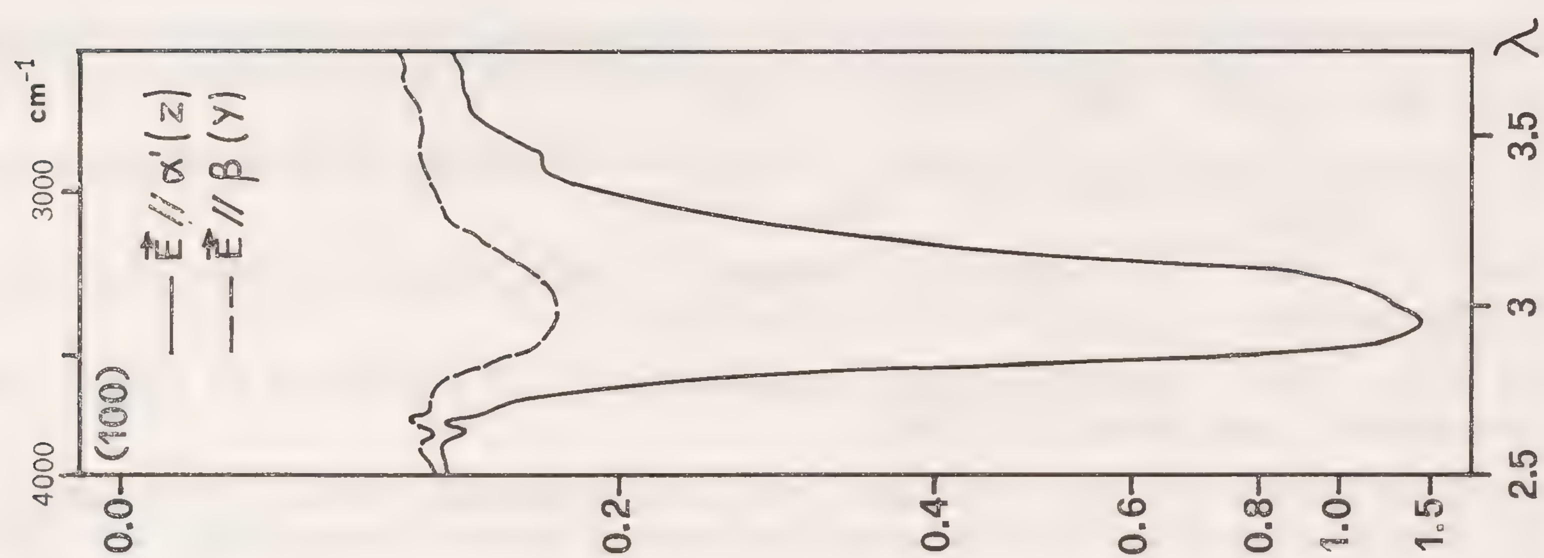


Fig. 2

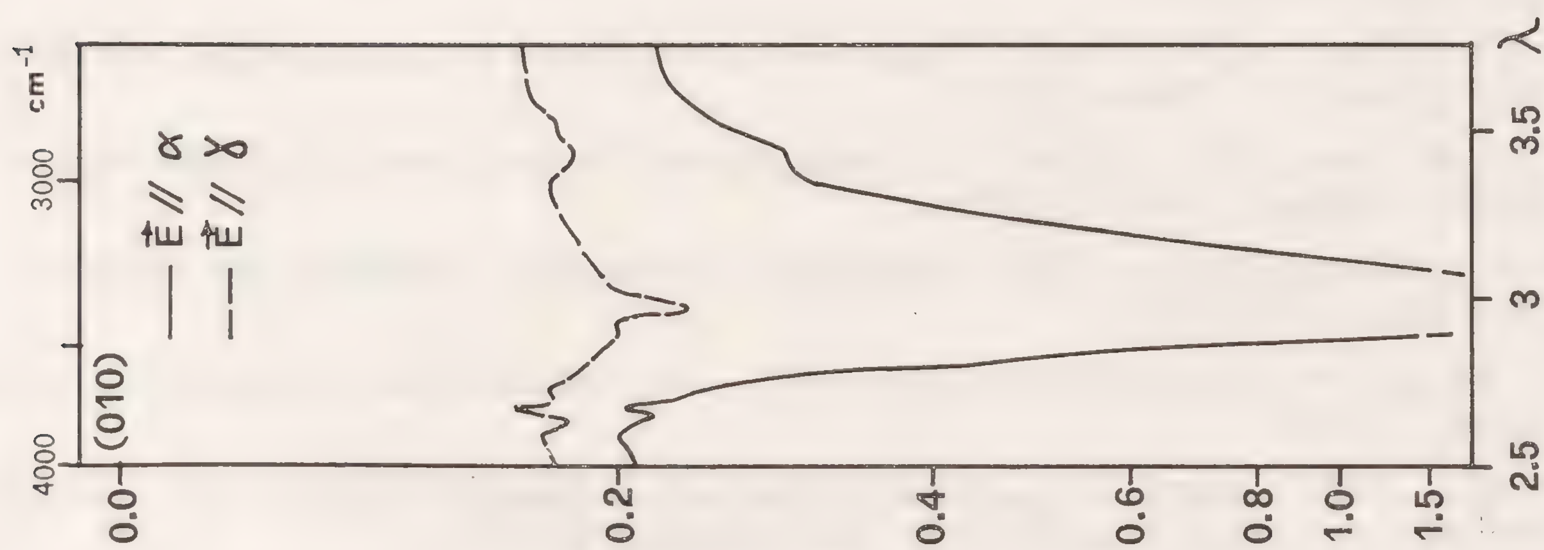


Fig. 1

dei gruppi OH; riguardo alla loro direzione, invece, i nostri dati concordano solamente con quelli di HANISH e ZEMANN. Tenendo conto che l'autore stesso dell'affinamento dell'epidoto ritiene inaccurata la posizione dell'idrogeno, riteniamo che i gruppi OH siano orientati, nell'epidoto, parallelamente a *z*.

Concludendo, si può affermare che l'epidoto in esame appartiene ad un termine pistacitico contenente il 25-26% del componente ferrifero teorico, come desunto dagli esami ottici, roentgenografici e chimici, esami che si sono dimostrati perfettamente concordanti. Il successivo studio infrarosso ha indicato che la giacitura dei dipoli OH è in accordo con i dati spettrofotometrici di HANISH e ZEMANN e con quelli roentgenografici di DOLLASE; l'orientazione dei gruppi OH invece si accorda solo con i dati spettrofotometrici discostandosi alquanto da quelli roentgenografici.

BIBLIOGRAFIA

BELOV N.W. & RUMANOVA J.M., 1954 - Die kristallstruktur des Epidote - *Trudy Inst. Krist. Akad. Nauk SSSR*, **9:** 103.

BEZZI A., DELLA GIUSTA A. & PICCARDO G., 1968 - Sui granati idrati di alcune località del Gruppo di Voltri - *Per. Min.*, **37:** 517.

DAL PIAZ G.V., 1967 - Le « granatiti » rodingiti l.s. nelle serpentine delle Alpi occidentali italiane » - *Mem. Soc. Geol. It.*, **6:** 267.

DOLLASE W.A., 1968 - Refinement and comparison of the structures of zoisite and clinozoisite - *Am. Min.*, **53:** 1882.

HANISCH K. & ZEMANN J., 1966 - Messung des ultrarot-pleochroismus von Mineralen. IV. Der pleochroismus der OH-streckfrequenz in epidot - *Neues Jahrb. Min. Mh.*

ISETTI G. & PENCO A.M., 1961 - Ricerche sulla vesuvianite di Bric Camulà. (Gruppo di Voltri) - *Ann. Mus. Civ. St. Nat. Genova*, **72:** 220.

ISETTI G. & PENCO A.M., 1967 - La determinazione della posizione dell'idrogeno nell'ossidriltopazio mediante la spettrofotometria infrarossa in luce polarizzata - *Per. Min.*, **34:** 995.

ISETTI G. & PENCO A.M., 1968a - Studio sul pleocroismo infrarosso della staurolite - *Atti Accad. Sc. Torino*, **103.**

ISETTI G. & PENCO A.M., 1968b - La posizione dell'idrogeno ossidrilico nella titanite - *Miner. Petrogr. Acta*, **14:** 115.

ISETTI G. & PENCO A.M., 1969 - Studio sul pleocroismo infrarosso del diasporo - *Per. Min.*, **38:** 31.

ITO T., MORIMOTO N. & SADANAGA R., 1954 - On the structure of epidote - *Acta Cryst.*, **7:** 53.

PENCO A.M., 1959 - Sopra un particolare filoncello di tremolite-attinoto nel « Gruppo di Voltri » - *Ann. Mus. Civ. St. Nat. Genova*, **71:** 27.

PENCO A.M., 1963 - Su un epidoto della Valle della Gava nel « Gruppo di Voltri » - *Per. Min.*, **32:** 483.

PENCO A.M., 1964 - Studio chimico ed ottico-cristallografico di una vesuvianite del Pian della Biscia (Gruppo di Voltri) - *Ann. Mus. Civ. St. Nat. Genova*, **74:** 412.

SEKI Y., 1959 - Relation between chemical composition and lattice constants of epidote - *Am. Min.*, **44:** 720.

WINCHELL A.N., 1964 - Elements of optical mineralogy. Part II. Description of minerals - Chapman and Hall, London, p. 449.

RIASSUNTO

Viene segnalato un Epidoto del Rio Gerla (Gruppo di Voltri) di cui viene fatto uno studio cristallografico, chimico ed ottico. Dai dati ottenuti l'epidoto è risultato un termine pistacitico contenente il 25-26% del componente ferrifero teorico. Viene inoltre determinata, per via spettrofotometrica in luce infrarossa polarizzata, l'orientazione dei gruppi OH; i risultati ottenuti sono in accordo con i dati spettrofotometrici ottenuti da Hanish e Zemann, mentre si discostano alquanto da quelli ottenuti per via roentgenografica da Dollase.

SUMMARY

A crystallographic, chemical and optical study is carried on an Epidote from Rio Gerla (Voltri group). The mineral is resulted a pistacitic term containing 25-26% of $Ca_2Fe_3Si_3O_{12}OH$. The infrared pleochroism of the mineral was also measured, showing that the OH groups are oriented parallel to *c*, in agreement with a similar study carried out by Hanish and Zemann and somewhat in disagreement with the results obtained by Dollase with X-ray diffraction measurements.